



REC'D 14 JAN 2005

WIPO PCT

# BREVET D'INVENTION

**CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION**

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 05 NOV. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

**DOCUMENT DE PRIORITÉ**

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

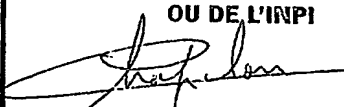


REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 260899

<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE <b>5 NOV 2003</b> LIEU <b>69 INPI LYON</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0312969</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <b>- 5 NOV. 2003</b>		<b>NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b> TROLLIET Maurice RHODIA SERVICES Direction de la Propriété Industrielle Centre de Recherches de Lyon BP 62 69192 SAINT-FONS CEDEX	
<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif) R 03149			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b> <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N°	Date
ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	Date
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b> Procédé de synthèse directe d'alkylhalogénosilanes			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR</b>		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		RHODIA CHIMIE	
Prénoms			
Forme juridique		SA	
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	26, Quai Alphonse Le Gallo	
	Code postal et ville	92512	BOULOGNE BILLANCOURT CEDEX
Pays		FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			

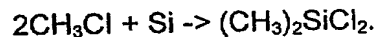
REMISE DES PIÈCES DATE <b>5 NOV 2003</b> LIEU <b>69 INPI LYON</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0312969</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	
<b>Vos références pour ce dossier :</b> <i>(facultatif)</i>		R 03149	
<b>MANDATAIRE</b>			
Nom		TROLLIET	
Prénom		Maurice	
Cabinet ou Société		RHODIA SERVICES	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		11 février 1998	
Adresse	Rue	Direction de la Propriété Industrielle Centre de Recherches de Lyon - BP 62	
	Code postal et ville	69192	SAINT-FONS CEDEX
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		04.72.89.67.03	
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		04.72.89.69.68	
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>			
<b>INVENTEUR (S)</b>			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
<b>RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
<b>RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :</i>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
<b>SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> <i>(Nom et qualité du signataire)</i> TROLLIET Maurice		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b>  A. CHAPELAIN	

## PROCEDE DE SYNTHESE DIRECTE D'ALKYLHALOGENOSILANES

La présente invention se rapporte à des améliorations concernant le procédé industriel mis en œuvre pour la synthèse directe d'alkylhalogénosilanes.

5 Le procédé industriel de fabrication d'alkylhalogénosilanes et, par exemple, de diméthylchlorosilane dénommé par la suite DMDCS est un procédé bien connu qui est décrit notamment dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique US-A-2 380 995, ainsi que dans l'ouvrage de Walter NOLL, Chemistry and Technology of Silicones, 1968, édition Académie Press Inc., LONDON, pages 26-41.

10 Selon ce procédé dit de "synthèse directe" ou "synthèse de Rochow", on fabrique directement les alkylhalogénosilanes, par exemple le DMDCS, par réaction du chlorure de méthyle sur une masse de contact solide formée de silicium et d'un catalyseur comprenant du cuivre, suivant la réaction :



15 En réalité il se forme au cours de la synthèse directe d'autres co-produits tels que ceux mentionnés ci-après : d'autres alkylhalogénosilanes comme le méthyltrichlorosilane  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  dénommé par la suite MTCS et le triméthylchlorosilane  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  dénommé par la suite TMCS; des alkylhydrogénosilanes halogénés comme par exemple le méthylhydrogénéodichlorosilane  $(\text{CH}_3)\text{HSiCl}_2$  dénommé par la suite MHDCS ; et des  
20 produits lourds qui sont des polysilanes, et en particulier des disilanes comme par exemple le triméthyltrichlorodisilane  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}_2\text{Cl}_3$  et le diméthyltétrachlorodisilane  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}_2\text{Cl}_4$ .

Parmi tous les produits obtenus par synthèse directe, le dialkyldihalogénosilane et, par exemple le DMDCS, est le principal produit, c'est à dire le produit obtenu en quantité  
25 majoritaire. Ce produit est très recherché car, après hydrolyse et polymérisation, il permet d'obtenir des huiles et des gommes qui sont des produits de base pour la fabrication des silicones.

Il est connu d'utiliser le cuivre, pris sous forme de cuivre métallique ou sous forme de composés chimiques à base de cuivre, comme catalyseur de la réaction de synthèse  
30 directe. Il est également connu, dans le but d'amener les performances de la synthèse directe à un niveau économiquement viable, de rajouter au cuivre un ensemble promoteur comportant un ou plusieurs additif(s) promoteur(s) ; ces additifs peuvent être : le zinc ou un halogénure de zinc (brevet US-A-2 464 033), l'aluminium (brevets US-A-2 403 370 et 2 427 605), l'étain, le manganèse, le nickel et l'argent (brevet britannique GB-  
35 A-1 207 466), le cobalt (brevet britannique GB-A-907 161), le chlorure de potassium (brevet soviétique SU-A-307 650), l'arsenic ou un composé de l'arsenic (brevet US-A-4 762 940).

Il a maintenant été trouvé, et c'est ce qui constitue l'objet de la présente invention, que :

- si le catalyseur au cuivre, utilisé pour conduire la réaction de synthèse directe, est engagé sous la forme d'un adduct comprenant un halogénure de cuivre et un additif consistant dans un dérivé d'un acide du phosphore,
- on observe alors : d'une part une amélioration sensible de la sélectivité en dialkyldihalogénosilane, et par exemple en DMDCS, évaluée par le rapport moyen MTCS/DMDCS, et d'autre part un abaissement sensible de la teneur pondérale en produits "lourds" par rapport aux silanes obtenus, tout en maintenant une activité moyenne très satisfaisante de la masse de contact, ladite activité étant évaluée en poids des silanes obtenus par heure et par kilogramme de silicium engagé.

On a également trouvé que le fait d'utiliser le catalyseur au cuivre sous cette forme a pour conséquence celle de procurer audit catalyseur une coulabilité (ce qui en facilite bien entendu la mise en œuvre) qui est en général au moins aussi bonne que celle possédée par les cuivres métalliques courants (dont un des intérêts réside justement dans une excellente coulabilité).

- La présente invention propose en conséquence un procédé de préparation d'alkylhalogénosilanes par réaction d'un halogénure d'alkyle, de préférence  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , avec une masse solide, dite masse de contact, formée de silicium et d'un système catalytique comportant ( $\alpha$ ) un catalyseur au cuivre, et ( $\beta$ ) un groupe d'additifs promoteurs comprenant :
- un additif  $\beta 1$  choisi parmi le zinc métallique, un composé à base de zinc et un mélange de ces espèces,
  - un additif  $\beta 2$  choisi parmi l'étain, un composé à base d'étain et un mélange de ces espèces,
  - éventuellement un additif  $\beta 3$  choisi parmi le césium, le potassium, le rubidium, le phosphore, un composé dérivé de ces métaux/métalloïdes et un mélange de ces espèces,

ledit procédé de synthèse directe étant caractérisé en ce que le catalyseur au cuivre ( $\alpha$ ) est sous la forme d'un adduct comprenant un halogénure de cuivre et un additif consistant dans un dérivé d'un acide du phosphore.

L'adduct utilisé dans le procédé conforme à l'invention est une matière sous forme particulière qui est généralement mise en œuvre à l'état préformé. Pour la préparation (réalisée au préalable) de l'adduct, on peut faire appel à n'importe quel procédé commode pour mélanger mécaniquement et rendre ensuite homogène le mélange ainsi obtenu, l'halogénure de cuivre avec l'additif à base d'un dérivé d'un acide du phosphore. On peut par exemple broyer l'halogénure de cuivre et l'additif, l'un et l'autre sous forme de particules comme par exemple une poudre, en opérant dans n'importe quel appareil

de mélange conçu à cet effet.

On peut utiliser à titre d'halogénure de cuivre : un halogénure cuivreux, comme par exemple le chlorure cuivreux ; un halogénure cuivrique, comme par exemple le chlorure cuivrique ; et un mélange de ces espèces. On utilise de préférence le chlorure cuivreux.

5 On peut utiliser à titre d'additif : un sel alcalin ou alcalino-terreux d'un acide hypophosphoreux, un sel alcalin ou alcalino-terreux d'un acide phosphoreux (ortho, pyro, méta), un sel alcalin ou alcalino-terreux d'un acide hypophosphorique, un sel alcalin ou alcalino-terreux d'un acide phosphorique (ortho, pyro, méta), et un mélange de ces sels. On utilise de préférence un sel alcalin ou alcalino-terreux d'un acide phosphorique (ortho, pyro, méta), comme par exemple le phosphate trisodique  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , le phosphate tripotassique  $\text{K}_3\text{PO}_4$ , le phosphate monocalcique  $\text{Ca}(\text{PO}_4\text{H}_2)_2$ , le phosphate bicalcique  $\text{CaHPO}_4$ , le phosphate tricalcique  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , l'hydroxyorthophosphate de calcium  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ .

15 La quantité d'additif dans l'adduct n'est pas d'une importance capitale et elle peut varier entre de larges limites. Suivant l'invention, on préfère utiliser, comme catalyseur ( $\alpha$ ), un adduct sous forme particulière dans lequel se trouve de 0,5 à 10% et, mieux, de 1 à 5% de son poids d'additif consistant dans un dérivé d'un acide du phosphore.

De manière plus préférentielle, on utilisable comme catalyseur ( $\alpha$ ) un adduct sous forme particulière dans lequel l'halogénure de cuivre est le chlorure cuivreux et il se trouve de 1 à 5% de son poids de phosphate tricalcique  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  et/ou d'hydroxyorthophosphate de calcium  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ .

Le catalyseur ( $\alpha$ ) est utilisé généralement à une teneur pondérale allant de 1 à 20%, de préférence allant de 2 à 12%, par rapport à la masse de silicium engagé.

25 Selon le mode de réalisation défini supra, le système catalytique contient en outre un additif promoteur  $\beta 1$  à base de zinc métallique et/ou d'un composé du zinc ; on utilise de préférence le zinc métallique et/ou le chlorure de zinc.

L'additif promoteur  $\beta 1$  est présent à une teneur pondérale située dans l'intervalle allant de 0,01 à 2 %, de préférence allant de 0,02 à 0,5 %, (calculée en zinc métal par rapport au poids de silicium engagé). Jusqu'à 90 % en poids du zinc, de préférence jusqu'à 50 % en poids du zinc peut être remplacé par un autre métal qui catalyse la chloruration du cuivre et/ou qui forme un eutectique ou une phase à bas point de fusion avec les sels de cuivre et/ou les sels alcalins. Comme métal pouvant convenir on peut citer le cadmium, l'aluminium, le manganèse, le nickel et l'argent.

35 La teneur pondérale en étain et/ou en composé de l'étain (additif promoteur  $\beta 2$  dont la teneur est calculée en poids d'étain métal) se situe dans l'intervalle allant de 10 à 500 ppm et, de préférence, allant de 30 à 300 ppm par rapport à la masse de silicium engagée.

Il est nécessaire d'avoir au moins 10 ppm d'étain métal. En outre une teneur pondérale supérieure à 500 ppm aurait un effet néfaste sur la réaction et notamment sur la sélectivité. Comme composé à base d'étain, on utilise par exemple le chlorure d'étain. L'additif promoteur  $\beta 2$  qui est utilisé de préférence est l'étain métal ; avantageusement cet étain métallique peut être ajouté sous forme de bronze.

A propos de l'additif promoteur facultatif  $\beta 3$ , dans le cas où on en utilise un, on précisera ci-après les points qui suivent :

- la teneur pondérale en additif promoteur  $\beta 3$  de type métal (calculée en poids de métal alcalin par rapport à la masse de silicium engagée) se situe dans l'intervalle allant de 0,01 à 2 % en poids et, de préférence, allant de 0,05 à 1,0 % en poids ; au dessous de 0,01 % en poids l'action du métal alcalin n'est pas vraiment décelable et au-dessus de 2 % en poids, le métal alcalin n'a pas l'effet attendu sur la sélectivité ;
- comme composé de métal alcalin choisi parmi le Cs, le K et le Rb, on peut utiliser : les halogénures et par exemple le chlorure ; les carboxylates et par exemple le formiate ou l'acétate ; le chlorure de césium, le chlorure de potassium, le chlorure de rubidium et/ou un mélange de ces composés sont les additifs promoteurs  $\beta 3$  de type métal qui sont utilisés de préférence ;
- quand l'additif promoteur  $\beta 3$  est de type métalloïde, sa teneur pondérale (calculée en poids de phosphore élémentaire par rapport à la masse de silicium engagée) se situe dans l'intervalle allant de 50 à 3000 ppm et, de préférence, allant de 80 à 1500 ppm et, plus préférentiellement encore, allant de 90 à 800 ppm ; au dessous de 50 ppm l'action du phosphore n'est pas vraiment décelable et au-dessus de 3000 ppm, le phosphore a un effet poison qui abaisse la productivité ;
- le phosphore qui est utilisé comme additif promoteur peut être du phosphore élémentaire, tel que par exemple le phosphore rouge, le phosphore blanc et le phosphore noir. Comme composé à base de phosphore, on peut utiliser : les phosphures métalliques et par exemple le phosphure d'aluminium, le phosphure de calcium  $\text{Ca}_3\text{P}_2$ , le phosphure de cuivre  $\text{Cu}_3\text{P}$ , le phosphure de nickel  $\text{NiP}_2$ , le phosphure de d'étain  $\text{SnP}$ , les phosphures de fer  $\text{FeP}$ ,  $\text{Fe}_2\text{P}$  et  $\text{Fe}_3\text{P}$ , les phosphures de zinc  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  et  $\text{ZnP}_2$ , le phosphure de silicium ; les composés à base de phosphore aptes à former des phosphures métalliques, du type de ceux précités, lors de la réaction de synthèse directe entre l'halogénure d'alkyle et la masse de contact à base de silicium et du système catalytique ( $\alpha$ ) + ( $\beta$ ). Comme autre composé à base de phosphore, on peut utiliser encore certains alliages qui sont connus pour contenir à la fois du phosphore et une partie métallique et sont aisément disponibles dans le commerce et par exemple les alliages cuivre-phosphore qui contiennent environ de 5 à 15 % en poids de phosphore. Le phosphure de cuivre  $\text{Cu}_3\text{P}$  et les alliages cuivre-

phosphore sont les additifs promoteurs  $\beta$ 3 de type métalloïde qui sont utilisés de préférence.

Pour le reste, il est souhaitable que la dimension particulière du silicium soit telle que le diamètre moyen d'au moins 50 % en poids des particules soit compris entre 10 et 500  $\mu$ m et, de préférence, entre 60 et 200  $\mu$ m. De même le catalyseur ( $\alpha$ ) et le groupe de promoteurs ( $\beta$ ) se trouvent également sous forme de particules dont le diamètre moyen d'au moins 50 % en poids des particules est avantageusement compris entre 1 et 100  $\mu$ m.

Le procédé de synthèse directe selon l'invention peut être mis en œuvre de façon générale dans un des trois types d'appareillages suivants : un réacteur du type à lit agité comme celui décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique US-A-2 449 821, un réacteur du type à lit fluidisé comme celui décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique US-A-2 389 931 ou dans un four rotatif.

La réaction de synthèse directe a lieu à une température se situant dans l'intervalle allant de 260 à 400°C et, de préférence, allant de 280 à 380 °C. Elle peut être conduite, en tout ou partie, sous une pression absolue d'halogénure d'alkyle égale à la pression atmosphérique (1 bar) ou supérieure à la pression atmosphérique ; quand on se situe dans ce dernier cas, on travaille généralement sous une pression absolue allant de 1,1 à 8 bars et, de préférence, allant de 1,5 à 4 bars.

Pour la conduite de la réaction de synthèse directe, on réalise avantageusement au préalable, comme cela est bien connu, une étape initiale d'activation de la masse de contact (formée par l'ensemble à base de silicium + catalyseur + promoteurs) ; un des moyens d'activation qui convient bien peut consister à porter ladite masse de contact à une certaine température qui peut être inférieure ou supérieure de quelques degrés à quelques dizaines de degrés à la température choisie pour la réaction de synthèse directe et située dans l'intervalle général ou préférentiel mentionné supra.

En utilisant le système catalytique ( $\alpha$ ) + ( $\beta$ ) selon l'invention, on peut obtenir, lorsque la réaction est mise en œuvre, en lit agité comme en lit fluidisé, à une température allant de 260°C à 400°C et, de préférence, allant de 280 à 380 °C, une sélectivité en dialkyldihalogénosilane élevées et une teneur pondérale en sous-produits lourds faible, tout en ayant une activité moyenne très satisfaisante.

S'agissant de la sélectivité, évaluée par exemple par le rapport pondéral moyen MTCS/DMDCS : la valeur obtenue est de l'ordre ou inférieur à 0,10, pouvant atteindre une valeur aussi faible que 0,050.

S'agissant du pourcentage de lourds formés par rapport aux silanes obtenus, il est généralement inférieur à 4 % en poids, et il peut être aussi faible que 2 % en poids.



S'agissant de l'activité moyenne du système catalytique, elle est par exemple de l'ordre ou supérieure à 210 g de silanes/h/kg Si, pouvant atteindre 250 g de silanes/h/kg Si et plus.

5 D'autres avantages et caractéristiques de la présente invention apparaîtront à la lecture des exemples suivants donnés à titre illustratif mais nullement limitatif.

Dans les exemples suivants, sauf mention contraire, on utilise un réacteur pilote cylindrique de diamètre intérieur 60 mm et de hauteur : 250 mm, muni à sa base d'un distributeur de gaz en verre fritté. Le silicium et le système catalytique sont chargés sous forme d'une poudre dont la taille moyenne d'au moins 50 % en poids des particules est  
10 comprise entre 60 et 200  $\mu\text{m}$ .

La réaction s'effectue en lit agité et le réacteur est muni d'un élément chauffant extérieur.

#### 15 ESSAI COMPARATIF :

Système catalytique :  $\text{CuCl} / \text{ZnCl}_2 / \text{Sn}$

Dans un réacteur vertical, cylindrique, en verre, muni d'un agitateur métallique et d'un distributeur de gaz en verre fritté, on charge une poudre constituée de : 210 g de  
20 silicium, 16,4 g de  $\text{CuCl}$ , 1,64 g de  $\text{ZnCl}_2$  et 0,38 g de bronze contenant 10 % en poids d'étain.

On chauffe progressivement le réacteur jusqu'à 200°C sous un courant d'azote. Puis en continuant d'élever la température du réacteur, on ferme le robinet d'azote et on commence à introduire le chlorure de méthyle avec un débit, mesuré à 20°C, de 60 g/h.

25 La température du réacteur est régulée à 315°C et le débit de chlorure de méthyle est maintenu à 60 g/h pendant 8 heures, l'essai se déroule à pression atmosphérique.

Cet essai a produit des silanes avec une productivité ou activité moyenne de 220 g de silanes par heure et par kg de Si chargé initialement dans le réacteur.

30 Le mélange produit est analysé par chromatographie en phase vapeur, et il est caractérisé par :

- un ratio MTCS/DMDCS égal à 0,112 (% pondéral/ % pondéral), et
- une proportion de "lourds" (polysilanes) s'élevant à 4,0 % en poids.

#### EXEMPLE

35 Système catalytique :  $\text{CuCl}, \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 / \text{ZnCl}_2 / \text{Sn}$

Dans un réacteur vertical, cylindrique, en verre, muni d'un agitateur métallique et

d'un distributeur de gaz en verre fritté, on charge une poudre constituée de : 210 g de silicium, 16,4 g d'adduct  $\text{CuCl}, \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  contenant 2 % en poids de  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , 1,64 g de  $\text{ZnCl}_2$  et 0,38 g de bronze contenant 10 % en poids d'étain.

5 L'adduct est préparé par mélange mécanique, en opérant dans un mélangeur TURBULA (d'origine PROLABO), de la poudre de  $\text{CuCl}$  (d'origine PROLABO) avec de la poudre de  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (d'origine PROLABO).

On chauffe progressivement le réacteur jusqu'à 200°C sous un courant d'azote. Puis en continuant d'élever la température du réacteur, on ferme le robinet d'azote et on commence à introduire le chlorure de méthyle avec un débit, mesuré à 20°C, de 60 g/h.

10 La température du réacteur est réglée à 315°C et le débit de chlorure de méthyle est maintenu à 60 g/h.

L'essai se déroule à pression atmosphérique. L'essai est arrêté par l'opérateur après 8 heures de production de méthylchlorosilanes (MCS).

15 Cet essai a produit des silanes avec une productivité ou activité moyenne de 215 g de silanes par heure et par kg de Si chargé initialement dans le réacteur.

Le mélange produit est analysé par chromatographie en phase vapeur, et il est caractérisé par :

- un ratio MTCS/DMDCS égal à 0,089 (% pondéral/ % pondéral), et
- une proportion de "lourds" (polysilanes) s'élevant à 2,8 % en poids.

## REVENDICATIONS

1) Procédé de préparation d'alkylhalogénosilanes par réaction d'un halogénure d'alkyle, de préférence  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , avec une masse solide, dite masse de contact, formée de silicium et d'un système catalytique comportant ( $\alpha$ ) un catalyseur au cuivre, et ( $\beta$ ) un groupe d'additifs promoteurs comprenant :

- un additif  $\beta 1$  choisi parmi le zinc métallique, un composé à base de zinc et un mélange de ces espèces,

- un additif  $\beta 2$  choisi parmi l'étain, un composé à base d'étain et un mélange de ces espèces,

- éventuellement un additif  $\beta 3$  choisi parmi le césium, le potassium, le rubidium, le phosphore, un composé dérivé de ces métaux/métalloïdes et un mélange de ces espèces,

ledit procédé de synthèse directe étant caractérisé en ce que le catalyseur au cuivre ( $\alpha$ ) est sous la forme d'un adduct comprenant un halogénure de cuivre et un additif consistant dans un dérivé d'un acide du phosphore.

2) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la teneur en additif  $\beta 1$  est située dans l'intervalle allant de 0,01 à 2,0 %.

3) Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'additif  $\beta 1$  est le zinc métallique et/ou le chlorure de zinc.

4) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la teneur en additif  $\beta 2$  est située dans l'intervalle allant de 10 à 500 ppm.

5) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'additif  $\beta 2$  est l'étain métal.

6) Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'étain métallique est engagé sous forme de bronze.

7) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la teneur en additif  $\beta 3$ , quand on en utilise un, est située dans l'intervalle allant de : 0,01 à 2,0 % dans le cas de l'emploi d'un additif  $\beta 3$  à base de métal alcalin ; et de 50 à 300 ppm dans le cas de l'emploi d'un additif  $\beta 3$  à base de métalloïde.

8) Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'additif  $\beta 3$  est le chlorure de césium, le chlorure de potassium, le chlorure de rubidium, le phosphure de cuivre  $\text{Cu}_3\text{P}$ , un alliage cuivre-phosphore et/ou un mélange de ces composés.

5 9) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la partie ( $\alpha$ ) du système catalytique est utilisée à une teneur pondérale de 1 à 20 % par rapport au poids total de silicium engagé.

10 10) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la partie ( $\alpha$ ) du système catalytique est un adduct sous forme particulière dans lequel se trouve de 0,5 à 10% de son poids d'additif consistant dans un dérivé d'un acide du phosphore.

15 11) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que la partie ( $\alpha$ ) du système catalytique est un adduct sous forme particulière dans lequel l'halogénure de cuivre est le chlorure cuivreux et il se trouve de 1 à 5% de son poids de phosphate tricalcique  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ .

20 12) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que la réaction de synthèse directe est conduite à une température se situant dans l'intervalle allant de 260°C à 400°C.

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 1.

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif)		R 03149	
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		03 12969	
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum) PROCEDE DE SYNTHESE DIRECTE D'ALKYLHALOGENOSILANES			
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b> RHODIA CHIMIE SA 26, quai Alphonse le Gallo 92512 BOULOGNE BILLANCOURT CEDEX			
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		COLIN	
Prénoms		Pascale	
Adresse	Rue	3, rue des Cyprès	
	Code postal et ville	69680	CHASSIEU
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)			
Maurice TROLLIET Direction de la Propriété Industrielle			

BEST AVAILABLE COPY